

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-146631

(P2003-146631A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	
C 0 1 B 21/064		C 0 1 B 21/064	Z

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-346418(P2001-346418)

(22) 出願日 平成13年11月12日 (2001.11.12)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 三井 正

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立

行政法人物質・材料研究機構内

(74) 代理人 100082876

弁理士 平山 一幸 (外1名)

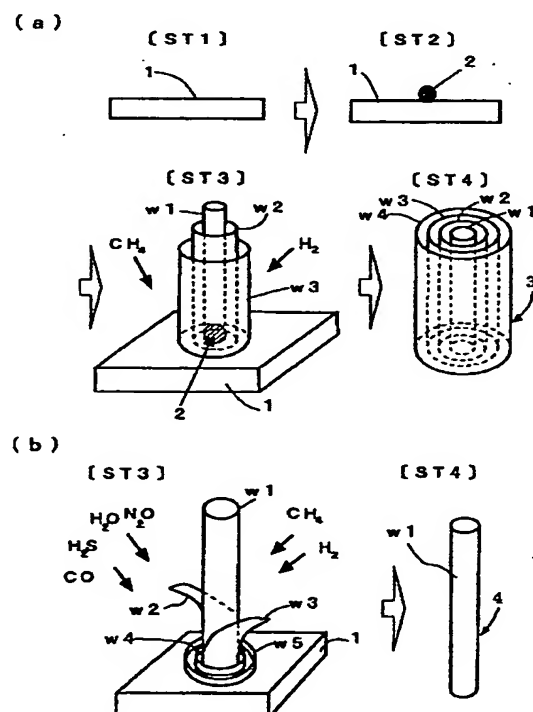
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 単層カーボンナノチューブ、単層窒化ホウ素ナノチューブ、単層炭化珪素ナノチューブ、層数の制御された多層カーボンナノチューブ、層数の制御された多層窒化ホウ素ナノチューブ、層数の制御された多層炭化珪素ナノチューブ、金属内包フラーレン及び層数の制御された金属内包フラーレンを収率良く生成できる製造方法を提供する。

【解決手段】 化学的気相成長法または液相成長法により多層カーボンナノチューブ3を生成する際に、化学的気相成長法または液相成長法の主反応剤 (CH_4 、 H_2) の他に吸熱反応性の反応補助剤 (H_2S) を添加して、単層カーボンナノチューブ4を生成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学的気相成長法または液相成長法により多層カーボンナノチューブを生成する際に、上記化学的気相成長法または上記液相成長法の主反応剤の他に吸熱反応性の反応補助剤を添加して、単層カーボンナノチューブを生成することを特徴とする、吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 2】 吸熱反応性の反応剤を含む気相中、または、吸熱反応性の反応剤を含む液相中で多層ナノチューブを熱処理することにより、単層ナノチューブに転換することを特徴とする、吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 3】 気相中の吸熱反応性の反応剤の量を制御し、または、液相中の吸熱反応性の反応剤の量を制御して、上記気相中、または、上記液層中で多層ナノチューブを熱処理することにより、任意の層数のナノチューブに転換することを特徴とする、吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 4】 前記多層ナノチューブは、多層カーボンナノチューブ、多層窒化硼素ナノチューブ、または、多層炭化珪素ナノチューブであることを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 5】 吸熱反応性の反応剤を含む気相中、または、吸熱反応性の反応剤を含む液相中で熱処理することにより、金属を内包した単層ナノチューブを切断し、金属内包フラーレンを生成することを特徴とする、吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 6】 前記単層ナノチューブは、単層カーボンナノチューブ、単層窒化硼素ナノチューブ、または単層炭化珪素ナノチューブであることを特徴とする、請求項 5 に記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 7】 吸熱反応性の反応剤を含む気相中、または、吸熱反応性の反応剤を含む液相中で熱処理することにより、金属内包フラーレンを内蔵した多層ナノチューブを切断し、多層金属内包フラーレンを生成することを特徴とする、吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 8】 前記多層ナノチューブは、多層カーボンナノチューブ、多層窒化硼素ナノチューブ、または多層炭化珪素ナノチューブであることを特徴とする、請求項 7 に記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 9】 前記金属はガドリニウム (Gd) であることを特徴とする、請求項 5～8 のいずれかに記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 10】 前記吸熱反応性の反応補助剤、及び、前記吸熱反応性の反応剤は、硫化水素 (H_2S)、一酸化炭素 (CO)、亜酸化窒素 (N_2O)、硫黄 (S)、

水 (H_2O) のいずれか、または、これらの組み合わせであることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 11】 前記化学的気相成長法は、揮発性炭化水素と水素を主反応剤とし、該主反応剤をマイクロ波プラズマで励起し、金属微粒子を触媒として多層カーボンナノチューブを生成することを特徴とする、請求項 1 に記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 12】 前記液相成長法は、有機液体を主反応剤とし、該有機液体を加熱し、金属微粒子を触媒として、多層カーボンナノチューブを生成することを特徴とする、請求項 1 に記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、単層ナノチューブ、層数を制御した多層ナノチューブ、金属内包フラーレン、及び多層金属内包フラーレンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 カーボンナノチューブ、窒化硼素ナノチューブ、窒化珪素ナノチューブ等の極めて微細な寸法と特異な構造を有するナノチューブは、従来になく新機能を実現できる材料として注目を集めている。ナノチューブには外壁が一層で構成される単層ナノチューブと外壁が多層で構成される多層ナノチューブがあるが、単層ナノチューブは、特に優れた機能を有している。

【0003】 例えば、カーボンナノチューブは、負性電子親和力を有しているため電界放出による電子放射材料として優れた特性を有している。電子放出効率は先端の曲率に依存することから、径の太い多層ナノチューブよりも単層ナノチューブが優れる。単層ナノチューブを使用した冷陰極管のしきい値電圧は極めて低く、この冷陰極管を使用した発光素子の発光量子効率、現在、発光量子効率が極めて高いと言われる GaN 系発光ダイオードを凌ぐことが明らかになっている。また、金属や合成樹脂の機械的強度を上げるために、ファイバー状の材料強化剤を混合し複合材料とする方法が従来より用いられている。例えば、グラスファイバー、カーボンファイバー、また最近では多層カーボンナノチューブが材料強化剤として用いられている。材料強化剤は、小さければ小さいほど、また均一に混合すればするほど機械的強度が増すことが知られており、多層カーボンナノチューブに代わって、径の小さい単層カーボンナノチューブを使用すればさらに機械的強度が増加する。また、水素は、将来の主要な燃料として期待されているが、安全かつ高密度に貯蔵することが難しい。従来の水素貯蔵方法には、ニッケル系の水素貯蔵合金を用いる方法があるが、ニッケルの重量が重く、重量対エネルギー密度比が低い

め、実用化に到っていない。一方、単層ナノチューブは水素吸蔵特性を有し、また重量が極めて小さいことから水素貯蔵材料として期待されるが、単層ナノチューブを量産することが極めて困難なため、実用化されていない。

【0004】また、ナノチューブと構造が類似した機能性ナノ材料である金属内包フラーレンは、その特異な構造と内包する金属の種類により、様々な分野で触媒としての使用等が期待されているが、特定の構造のフラーレンを収率良く製造することが難しく、実用化に到っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の単層カーボンナノチューブを生成する方法には、多層カーボンナノチューブを生成し、多層カーボンナノチューブを酸素、二酸化炭素、あるいは水素のプラズマ中で熱処理して、多層カーボンナノチューブの多層壁のグラファイト層をガス化することによって多層壁を単層壁にし、単層カーボンナノチューブを生成する方法がある (J. Mater. Sci. 34, 1169 (1999) 参照)。しかしながらこの方法は、グラファイト層のガス化が発熱反応であるため反応速度が急激に変動し、ガス化する層数を制御することが難しく、また、生成物全体にわたって均一にガス化が進まないため、極めて収率が悪い。また、 $KMnO_4$ 、 H_2O_2 、 O_3 または $HClO_4$ 等の酸化剤を用いて多層カーボンナノチューブの多層壁のグラファイト層をガス化することによって多層壁を単層壁にし、単層カーボンナノチューブを生成する方法がある (Solid State Ionics 141-142, 203 (2001) 参照)。しかしながら、これらの酸化剤を用いる方法は、カーボンナノチューブの構造を変形し易く、完全な構造の単層カーボンナノチューブを収率良く生成することが難しい。

【0006】上記のように、単層ナノチューブや金属内包フラーレンは、様々な新機能を実現できる新材料として期待されているが、低コストで、すなわち、工業的に利用できるほどの収率で製造できる方法がない。

【0007】上記課題に鑑み本発明は、単層カーボンナノチューブ、単層窒化ホウ素ナノチューブ、単層炭化珪素ナノチューブ、層数の制御された多層カーボンナノチューブ、層数の制御された多層窒化ホウ素ナノチューブ、層数の制御された多層炭化珪素ナノチューブ、金属内包フラーレン、及び層数の制御された金属内包フラーレンを、収率良く生成できる製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法は、化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition)、または液相成長法

(特願2001-193629号明細書参照)により多層カーボンナノチューブを生成する際に、化学的気相成長法、または液相成長法の主反応剤の他に吸熱反応性の反応補助剤を添加して、単層カーボンナノチューブを生成することを特徴とする。化学的気相成長法は、例えば、揮発性炭化水素と水素を主反応剤とし、鉄微粒子を触媒とし、マイクロ波プラズマで励起して多層カーボンナノチューブを生成する方法である。液相成長法は、例えば、有機液体を主反応剤とし、鉄微粒子を触媒とし、有機液体を加熱して多層カーボンナノチューブを生成する方法である。吸熱反応性の反応補助剤は、例えば、硫化水素 (H_2S)、一酸化炭素 (CO)、亜酸化窒素 (N_2O)、硫黄 (S)、水 (H_2O) のいずれか、または、これらの組み合わせである。これらの構成によれば、吸熱反応性の反応補助剤が、カーボンナノチューブの成長時に、カーボンナノチューブの多層壁の成長を吸熱を伴う抑止反応によって抑止するので、単層カーボンナノチューブが収率良く生成できる。

【0009】また、本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法は、吸熱反応性の反応剤を含む気相中、または、吸熱反応性の反応剤を含む液相中で熱処理し、多層ナノチューブを単層ナノチューブに転換することを特徴とする。吸熱反応性の反応剤は、硫化水素 (H_2S)、一酸化炭素 (CO)、亜酸化窒素 (N_2O)、硫黄 (S)、水 (H_2O) のいずれか、または、これらの組み合わせである。多層ナノチューブは、例えば、多層カーボンナノチューブ、多層窒化硼素ナノチューブ、または多層炭化珪素ナノチューブである。これらの構成によれば、吸熱反応性の反応剤が、多層ナノチューブの多層壁を吸熱を伴う剥離反応によって剥離する。吸熱反応であるから剥離反応の反応速度の制御性が良く、多層ナノチューブを極めて収率良く単層ナノチューブに転換できる。

【0010】また、本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法は、気相中の吸熱反応性の反応剤の量を制御し、または、液相中の吸熱反応性の反応剤の量を制御して、気相中、または、液層中で多層ナノチューブを熱処理することにより、任意の層数のナノチューブに転換することを特徴とする。また、吸熱反応性の反応剤は、硫化水素 (H_2S)、一酸化炭素 (CO)、亜酸化窒素 (N_2O)、硫黄 (S)、水 (H_2O) のいずれか、または、これらの組み合わせである。また、多層ナノチューブは、例えば、多層カーボンナノチューブ、多層窒化硼素ナノチューブ、または多層炭化珪素ナノチューブである。これらの構成によれば、吸熱反応性の反応剤の量によって、多層ナノチューブの剥離反応の反応速度を制御できるから、多層ナノチューブを任意の層数のナノチューブに収率良く転換することできる。

【0011】また、本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法は、吸熱反応性の反応剤を含む気

相中、または、吸熱反応性の反応剤を含む液相中で熱処理して、金属を内包した単層ナノチューブを切断し、金属内包フラーレンを生成することを特徴とする。また、吸熱反応性の反応剤は、硫化水素 (H_2S)、一酸化炭素 (CO)、亜酸化窒素 (N_2O)、硫黄 (S)、水 (H_2O) のいずれか、または、これらの組み合わせである。また、単層ナノチューブは、例えば、単層カーボンナノチューブ、単層窒化硼素ナノチューブ、または単層炭化珪素ナノチューブである。また、例えば、内包する金属はガドリニウム (Gd) である。これらの構成によれば、吸熱反応性の反応剤が、金属と金属の間の単層ナノチューブのグラファイト壁を吸熱反応を伴う収縮反応によって切断し、金属を内包したフラーレンを生成する。したがって、極めて収率良く金属内包フラーレンを生成することができる。

【0012】また、本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法は、吸熱反応性の反応剤を含む気相中、または、吸熱反応性の反応剤を含む液相中で金属を内包した多層ナノチューブを熱処理して切断し、多層の壁で覆われた金属内包フラーレンを生成することを特徴とする。また、吸熱反応性の反応剤は、硫化水素 (H_2S)、一酸化炭素 (CO)、亜酸化窒素 (N_2O)、硫黄 (S)、水 (H_2O) のいずれか、または、これらの組み合わせである。また、多層ナノチューブは、例えば、多層カーボンナノチューブ、多層窒化ホウ素ナノチューブ、または多層炭化珪素ナノチューブである。また、例えば、金属はガドリニウム (Gd) である。これらの構成によれば、吸熱反応性の反応剤が、金属と金属の間の多層ナノチューブの多層壁を吸熱反応を伴う収縮反応によって切断し、多層の壁で覆われた、金属内包フラーレンを内包するフラーレンを生成する。したがって、極めて収率良く多層金属内包フラーレンを生成することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面に基いて本発明の実施の形態を詳細に説明する。初めに、請求項1に記載の本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法を説明する。この方法は、単層カーボンナノチューブを収率良く生成することができる。図1は、本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法、及び単層カーボンナノチューブの生成メカニズムを示す図である。図1

(a) は、化学的気相成長法において、吸熱反応性の反応補助剤を添加しない場合の工程、及び多層カーボンナノチューブの生成メカニズムを示す図であり、図1

(b) は、化学的気相成長法において、吸熱反応性の反応補助剤を添加した場合の工程、及び単層カーボンナノチューブの生成メカニズムを示す図である。

【0014】図1(a)において、ST1は基板洗浄工程を示し、基板1は、ダイヤモンド基板、Si基板等であり、洗浄方法は、例えば、有機洗浄と還元雰囲気中の

熱処理である。ST2は触媒微粒子2の付着工程を示し、触媒微粒子2は、例えば鉄微粒子2であり、付着方法は鉄微粒子2を基板1に塗布等により付着させても良く、あるいは、基板1上に鉄薄膜を形成し、還元雰囲気中の熱処理によって鉄微粒子2に変換しても良い。ST3は化学的気相成長法によるカーボンナノチューブの成長工程を示すと共に、基板1上の鉄微粒子2を核として径の異なるグラファイトからなる円筒w1, w2, w3が軸を描いて成長する多層カーボンナノチューブ3を模式的に示している。

【0015】ST3に示すように、例えば、主反応剤であるメタン (CH_4) 及び水素 (H_2) ガスによるマイクロ波プラズマ中に鉄微粒子2が付着した基板1を配置することによって、鉄微粒子2を核として基板1に垂直方向に、径の異なるグラファイトからなる円筒w1, w2, w3が軸を描いて成長し、多層カーボンナノチューブ3が成長する。ST4は生成された、グラファイト円筒w1, w2, w3, w4からなる多層カーボンナノチューブ3の構造を示している。上記のように、主反応剤のみを用いた場合は、多層カーボンナノチューブが生成される。

【0016】図1(b)は本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法を示しており、ST1及びST2は図1(a)と同一であり、省略する。図1(b)のST3は、図1(a)のST3と比べて、主反応剤の他に、 N_2O 、 H_2O 、 H_2S 、 CO 等の反応補助剤のいずれか一つ、又は複数を添加したプラズマ中で成長するところが異なる。この場合には、図1(b)のST3に示すように、グラファイト円筒w1, w2, w3, w4, w5は、中心の円筒w1のみが成長して、他の円筒w2, w3, w4, w5はほとんど成長しない。すなわち、円筒w2, w3は、円筒w1から分裂し、円筒w1の成長方向とは異なった方向に成長を始めるが、すぐ成長が停止する。また、基板1上から円筒w1を囲んで成長するグラファイト円筒w4, w5はすぐに成長が止まり、ほとんど成長しない。このようにして、単層カーボンナノチューブ4が成長する。この現象は、吸熱反応性の反応補助剤によって、グラファイト円筒を分裂させる分裂反応、及び分裂したグラファイト円筒の成長を停止する終端化反応が生起されるためと考えられる。

【0017】このように、本発明の方法によれば、吸熱反応性反応剤により、吸熱反応である分裂反応及び終端化反応を生起し、すなわち、多層壁の成長を抑止する抑止反応を生起して、単層カーボンナノチューブを生成するから、高収率で単層カーボンナノチューブを製造できる。

【0018】上記説明では、化学的気相成長法による方法について説明したが、液相成長法によっても同様に単層カーボンナノチューブを生成することができる。液相成長法は、化学的気相成長法の場合と比べて、主反応剤

として有機液体を用いることが異なる。有機液体に、上記の N_2 、 O 、 H_2 、 O 、 H_2 、 S 、 CO 等の反応補助剤を添加することにより、上記の分裂反応及び終端化反応が生起され、単層カーボンナノチューブが生成されるから、高収率で単層カーボンナノチューブを製造できる。なお、上記説明では、説明の便宜上、w1~w5の5個のグラファイト円筒を用いて説明したが、もちろん、5個以上であっても以下であっても良い。

【0019】次に、実施例1を説明する。実施例1は、請求項1に記載した本発明の吸熱性反応剤を利用した機能性ナノ材料の製造方法によって単層カーボンナノチューブが生成できることを示すものである。ダイヤモンド単結晶基板(100)面を有機洗浄後、超高真空CVD成長装置に導入し、水素プラズマ法を用いて基板温度を800℃まで上昇させて加熱洗浄した後、触媒として鉄(Fe)を蒸着した。この鉄はカーボンナノチューブ成長時の高温によって成長開始前にナノメーターオーダーの鉄微粒子となる。この基板を超高真空CVD成長装置に配置し、主反応剤であるメタンガス及び水素ガスを導入し、または、主反応剤と反応補助剤である硫化水素ガスを導入し、マイクロ波プラズマを励起してカーボンナノチューブを成長し、透過電子顕微鏡像により外観を比較した。

【0020】試料作製条件は以下の3条件である。

(1) 硫化水素：メタン：水素＝0.000：0.500：99.500

(2) 硫化水素：メタン：水素＝0.100：1.000：98.900

(3) 硫化水素：メタン：水素＝0.255：0.500：99.245

(ただし、モル比)。他の条件は全て同一である。

【0021】図2は主反応剤と反応補助剤の割合を変えて生成したカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡像を示す図であり、図2(a)は前記条件(1)の、図2

(b)は前記条件(2)の、また、図2(c)は条件

(3)の試料の透過電子顕微鏡像である。図2(a)において、右上から左方向に伸びているものがカーボンナノチューブである。図から明らかなように、このカーボンナノチューブは径が約70μmに達しており、また、電子線透過強度比から、多層カーボンナノチューブであることがわかる。図2(b)において、左下から立ち上がり、右方向に伸びているトウモロコシの皮をむいたような形状のフリル付きのものがカーボンナノチューブである。図から明らかなように、このカーボンナノチューブは径が約40μmであり、また、電子線透過強度比から単層カーボンナノチューブであることがわかる。図2(c)において、トウモロコシの皮をむいたような形状のフリル付きのものがカーボンナノチューブである。図から明らかなように、このカーボンナノチューブは径が約40μmであり、また、電子線透過強度比から単層カ

ーボンナノチューブであることがわかる。また、図

(b)に比べてフリルの密度及び大きさが増大していることがわかる。

【0022】次に、上記のフリルについて説明する。図3は、図2(c)に示したフリルの高解像度透過電子顕微鏡像である。図3からわかるように、フリル部分はナノチューブ部分と一体の干渉縞を示しており、この干渉縞はグラファイト格子によるものである。このことはフリルがナノチューブ壁の一部であり、ナノチューブに付着した付着物ではないことを示している。

【0023】図4は、図2(c)に示したフリルの尖端部分(APEX)及びフリルの付け根部分(Diverging Point)の構造を示す図であり、図4(a)は図2(c)の単層ナノチューブの低倍率透過電子顕微鏡像であり、図4(b)は図4(a)で○印で示したフリルの高倍率透過電子顕微鏡像である。また、図4(c)は図4(b)の尖端部分(APEX)、及び付け根部分(Diverging Point)をEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)により測定した結果を示す図である。図4(c)において、横軸は電子の損失エネルギー値を示し、縦軸は各々の損失エネルギー値を有する電子の個数、すなわち強度を示す。なお、図のスペクトルは、291.6eVのピーク、すなわち炭素のσ結合に基づき損失ピーク強度で正規化している。

【0024】図4(c)から明らかなように、285.0eVに対応するピーク、すなわち炭素のπ結合に基づく損失ピークは、尖端部分(APEX)の方が付け根部分(Diverging Point)よりも大きいことがわかり、このことは、尖端部分(APEX)はほとんどグラファイト炭素であり、付け根部分(Diverging Point)はダイヤモンド状炭素(Appl. Phys. Lett. 78, 3358(2001)参照)であることを示している。このことは、フリルは、単層カーボンナノチューブの壁から分裂して成長したことを示している。また、フリルが極めて短いことは、分裂して成長するグラファイト層は、終端化反応により成長が停止することを示している。このグラファイト層、すなわちフリルは、吸熱反応性の反応補助剤を添加しない場合には、多層カーボンナノチューブの多層壁を形成するものである。

【0025】このように、図2~4から、化学的気相成長法によりカーボンナノチューブを生成する際に、主反応剤の他に吸熱反応性反応剤を添加すれば、吸熱反応である分裂反応及び終端化反応を生起し、多層壁の成長を抑止して単層カーボンナノチューブが生成することがわかる。また、前記(3)の条件で生成したナノチューブをアルミニウム(Al)の材料強化剤として混合し、複合材料としたところ、従来の多層ナノチューブを材料強化剤とした場合に比べ、機械的強度が2.1倍に向上し

た。この極めて大きな効果は、前記(3)の条件で生成した単層ナノチューブが多層ナノチューブに比べて径が小さいこと、及び、前記(3)の条件で生成した単層ナノチューブがナノチューブ壁から斜め横方向に伸びるフリルを有しているため、アンカー効果が生じるためと考えられる。

【0026】このように、本方法によれば、極めて簡単な方法で低コストで単層ナノチューブを大量生産することができ、単層ナノチューブの優れた特性を、様々な産業で利用できるようになる。

【0027】次に、請求項2に記載の本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法を説明する。この方法は、多層カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブに収率良く転換することができる。図5は、本発明の多層カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブに転換する方法、及びメカニズムを示す図である。図において、ST1は、多層カーボンナノチューブ3を熔融石英管等の耐高温性、耐腐食性の密封容器5に配置し、密封容器5に吸熱反応性の反応補助剤6、例えば硫化水素(H_2S)を密封して、所定の温度で熱処理する方法を示している。多層カーボンナノチューブ3は多層カーボンナノチューブであればどのような方法で生成したものでも良い。ST2は、熱処理途中の多層カーボンナノチューブ3の多層壁の剥離状況を示しており、ST3は、最終生成物の単層カーボンナノチューブ4を示している。

【0028】この方法は、図1に示した方法に比べると、メタン、水素等の主反応剤を含まないことが異なる。主反応剤を含まない場合には、図1に示した分裂反応、及び終端化反応の代わりに、多層カーボンナノチューブの多層壁を剥がす反応、すなわち、剥離反応が生じ、多層カーボンナノチューブ3の多層壁が剥がされて単層カーボンナノチューブ4が生成する。また、この剥離反応は吸熱反応である。化学反応速度は、活性化エネルギーを E 、温度を T 、ボルツマン定数を k として、 $\exp(-E/kT)$ に比例するので、吸熱反応によって温度が下がった場合の反応速度の変化は、発熱反応で温度が上昇した場合の反応速度の変化に比べて小さく、本発明の方法は反応速度の制御性が良く、従って、単層カーボンナノチューブが収率良く生成できる。また、上記説明では、本発明の方法をカーボンナノチューブに適用する場合について説明したが、窒化硼素ナノチューブ及び炭化珪素ナノチューブにも適用できる。

【0029】また、添加する吸熱反応性の反応補助剤6の量によって、剥離反応の反応速度が変化するので、反応補助剤6の量を制御して所望の層数を有する多層ナノチューブを生成できることは明らかである。例えば、熱処理時間を一定にして、反応補助剤6の量を制御して所望の層数を有する多層ナノチューブを収率良く生成できる。また、反応補助剤6は、 N_2 、 O 、 H_2O 、 H_2S 、

CO 等の吸熱性反応補助剤であり、また、これらの補助剤を組み合わせても良い。また、上記説明では、カーボンナノチューブについて説明したが、同様に、窒化硼素ナノチューブ、炭化珪素ナノチューブにも適用できる。

【0030】次に、実施例2を示す。実施例2は本発明の方法によって、多層カーボンナノチューブから単層カーボンナノチューブが生成できることを示すものである。量産試験販売されている多層カーボンナノチューブを石英管内で硫化水素と反応させた。硫化水素を封入する前の石英管内の到達真空度は 1×10^{-6} Pa以下であり、硫化水素の封入圧力は 1×10^{-4} Paであり、熱処理温度は $230^\circ C$ 以上である。多層カーボンナノチューブの45%以上が単層カーボンナノチューブに転換された。このカーボンナノチューブを水素吸蔵材料として水素を吸蔵させたところ、重量対エネルギー密度比がニッケル系水素吸蔵合金の約1.05倍になった。

【0031】このように、本方法によれば、極めて簡単な方法で低コストで高収率に多層ナノチューブから単層ナノチューブを製造することができる。多層ナノチューブは従来法により低コストで大量生産が可能であるので、これらの方法で生産した多層ナノチューブと組み合わせ、本方法を用いれば、極めて低コストで単層ナノチューブを大量生産することができ、単層ナノチューブの優れた特性を、様々な産業で利用できるようになる。

【0032】次に、請求項5及び7に記載の本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法を説明する。この方法は、金属内包フラーレン及び多層金属内包フラーレンを収率良く生成できる。図6は本発明の金属内包フラーレンの生成方法、及び生成メカニズムを模式的に示す図であり、図6(a)は金属を内包した単層カーボンナノチューブから生成する場合、図6(b)は金属内包フラーレンを内包したカーボンナノチューブから生成する場合を示す。図6(a)において、ST1に示すように、金属7を内包した単層ナノチューブ8を、図5で説明した密封容器5に配置し、密封容器5に吸熱反応性の反応補助剤6を密封し、所定の温度で熱処理する。ST2に示すように、熱処理時間の経過と共に、単層ナノチューブ8の金属7と金属7の間のグラファイト層Gがしだいに収縮し、ついには単層ナノチューブ8が切断され、ST3に示すように金属7を内包したフラーレン、すなわち金属内包フラーレン9が形成される。

【0033】次に、多層金属内包フラーレンを生成する方法を説明する。図6(b)に示すように、金属内包フラーレン9を内包したカーボンナノチューブ10を、図6(a)と同等の密封容器5に配置し、密封容器5に吸熱反応性の反応補助剤6を密封して所定の温度で熱処理する。図6(a)で説明したように、カーボンナノチューブ10の金属と金属の間のグラファイト層がしだいに収縮し、ついにはカーボンナノチューブ10が切断され、金属内包フラーレン9を内包したフラーレン、すな

わち、多層金属内包フラーレン11が形成される。上記の反応補助剤6は、 N_2O 、 H_2O 、 H_2S 、 CO 等の吸熱性反応補助剤であり、また、これらの補助剤を組み合わせても良い。また、上記説明では、カーボンナノチューブについて説明したが、同様に、窒化硼素ナノチューブ、炭化珪素ナノチューブにも適用できる。

【0034】次に、実施例3を説明する。実施例3は本発明の方法によって、金属内包フラーレン及び多層金属内包フラーレンが生成できることを示すものである。Gd金属原子を内包した単層カーボンナノチューブを石英管中で硫化水素と反応させた。硫化水素を封入する前の石英管内の到達真空度は 1×10^{-6} Pa以下であり、硫化水素の封入圧力は 1×10^{-4} Paであり、熱処理温度は23.0℃以上である。単層カーボンナノチューブ中にGd金属が等間隔で配列していないので、100%の収率は達成できなかったが、Gd金属個数の約20.5%に相当する個数の金属内包フラーレンが得られた。また、Gd金属内包フラーレンを内包した多層カーボンナノチューブを同様に処理したところ、Gd金属内包フラーレンの個数の約5%~8%に相当する個数の多層金属内包フラーレンが生成できた。

【0035】このように、本方法によれば、極めて簡単な方法で高収率に金属内包フラーレンを生成できる。単層ナノチューブは、本発明の請求項1または2に記載の方法によって低コストで大量生産が可能であり、また、多層ナノチューブは従来法により低コストで大量生産が可能であり、また、層数の制御された多層ナノチューブは本発明の請求項3に記載の方法で大量生産が可能であり、これらの方法で生産した単層または多層ナノチューブと、本方法を用いれば、極めて低コストでフラーレンを大量生産することができ、フラーレンの優れた特性を様々な産業で利用できるようになる。

【0036】なお、請求項2、3、5及び7に記載の本発明の方法の上記説明においては、密閉容器に反応補助剤を封入して熱処理する方法を説明したが、もちろん、反応補助剤の流気中、あるいは、反応補助剤と他のガスとの混合ガスの流気中で熱処理しても同様の結果が得られる。

【0037】

【発明の効果】上記説明から理解されるように、本発明によれば、単層カーボンナノチューブ、単層窒化ホウ素ナノチューブ、単層炭化珪素ナノチューブ、層数の制御された多層カーボンナノチューブ、層数の制御された多層窒化ホウ素ナノチューブ、層数の制御された多層炭化珪素ナノチューブ、金属内包フラーレン及び層数の制御された金属内包フラーレンを収率良く生成することができる。単層ナノチューブやフラーレンは、その特異な物性により、将来の新機能材料としての期待が極めて高い

のであるが、従来は、極めて収率の低い生成方法しか知られておらず、産業に利用されることはなかった。本発明は、極めて高い収率で、従って、極めて低コストで大量生産できる方法であるので、単層ナノチューブやフラーレンの産業上の利用に道を開くものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法及び単層カーボンナノチューブの生成メカニズムを示す図である。

【図2】主反応剤と反応補助剤の割合を変えて生成したカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡像を示す図であり、図2(a)は条件(1)の、図2(b)は条件(2)の、図2(c)は条件(3)の試料の透過電子顕微鏡像である。

【図3】図2(c)に示したフリルの高解像度透過電子顕微鏡像である。

【図4】図4は、図2(c)に示したフリルの尖端部分(APEX)及びフリルの付け根部分(Diverging Point)の構造を示す図であり、図4(a)は図2(c)の単層ナノチューブの低倍率透過電子顕微鏡像であり、図4(b)は図4(a)で○印で示したフリルの高倍率透過電子顕微鏡像であり、図4(c)は図4(b)の尖端部分(APEX)及び付け根部分(Diverging Point)をEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)により測定した結果を示す図である。

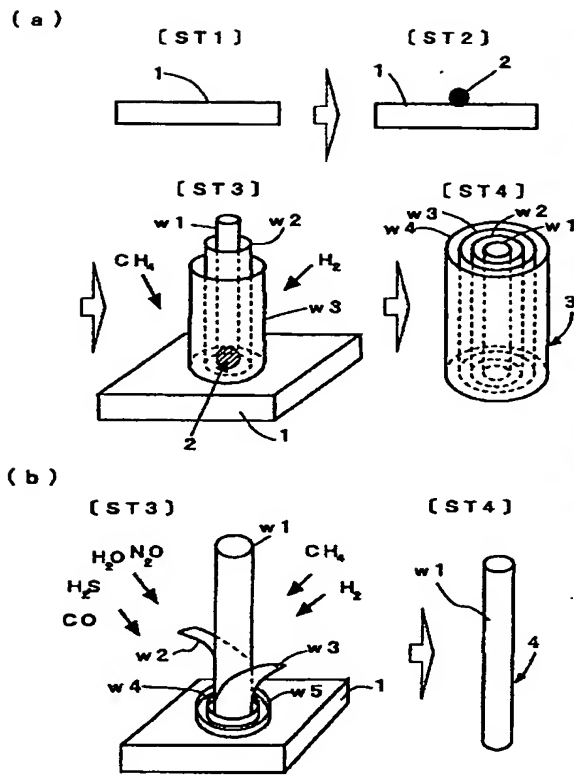
【図5】本発明の多層カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブに転換する方法及びメカニズムを示す図である。

【図6】本発明の金属内包フラーレンの生成方法及び生成メカニズムを模式的に示す図であり、図6(a)は金属を内包した単層カーボンナノチューブから生成する場合、図6(b)は金属内包フラーレンを内包したカーボンナノチューブから生成する場合を示す。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 触媒微粒子
- 3 多層カーボンナノチューブ
- 4 単層ナノチューブ
- 5 密閉容器
- 6 吸熱性反応補助剤
- 7 金属
- 8 金属内包単層ナノチューブ
- 9 金属内包フラーレン
- 10 多層金属内包ナノチューブ
- 11 多層金属内包フラーレン
- w1~w5 グラファイト円筒
- G グラファイト層のくびれ部分

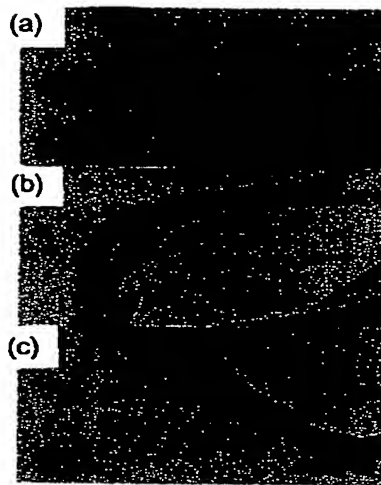
【図1】



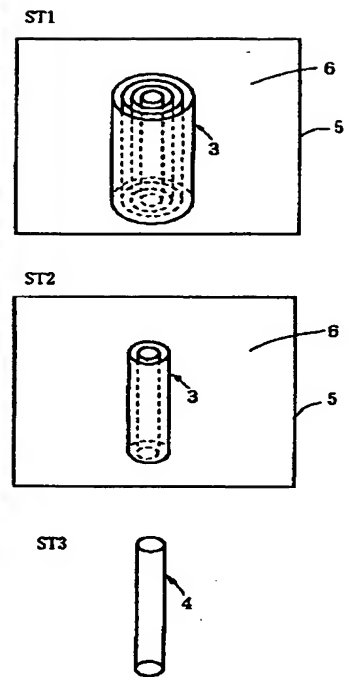
【図3】



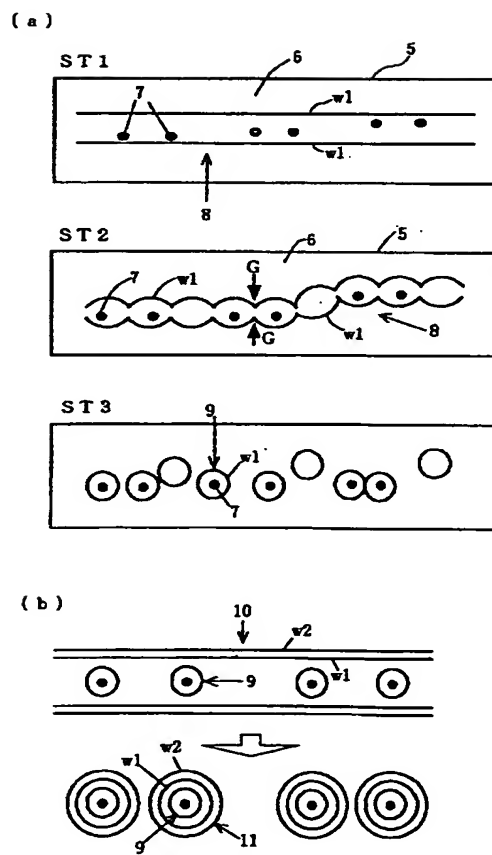
【図2】



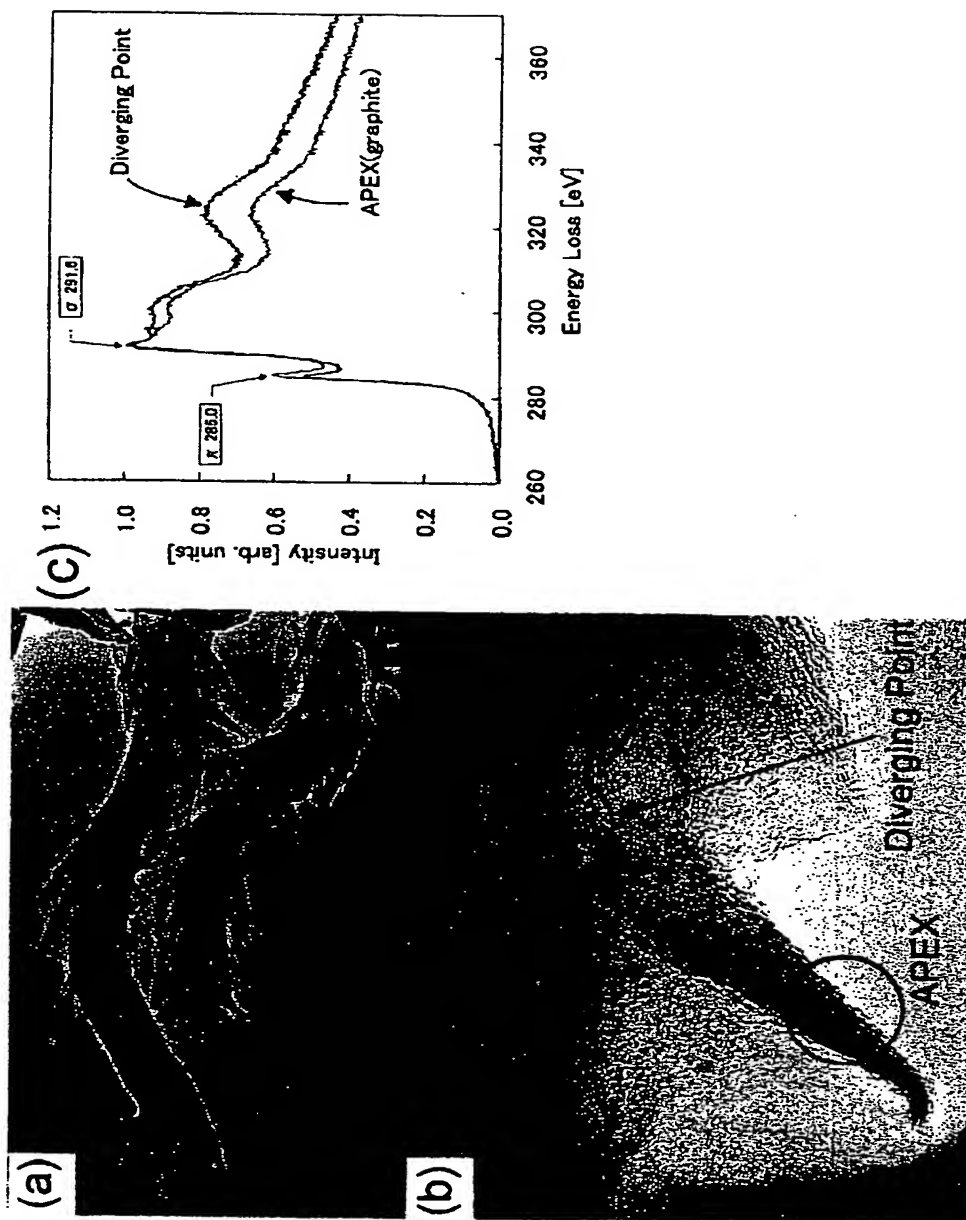
【図5】



【図6】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 関口 隆史
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者 蒲生 美香
茨城県つくば市並木2-114-103

(72)発明者 張 亜非
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者 安藤 寿浩
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
行政法人物質・材料研究機構内
Fターム(参考) 4G046 CA02 CC02 CC06 CC08

[Title of the Invention] METHOD FOR PRODUCING FUNCTIONAL
NANOMATERIAL UTILIZING ENDOTHERMIC REACTION

[Abstract]

[Problem] To provide methods for efficiently producing single
5 wall carbon nanotubes, single wall boron nitride nanotubes,
single wall silicon carbide nanotubes, multiwall carbon
nanotubes with a controlled number of layers, multiwall boron
nitride nanotubes with a controlled number of layers, multiwall
silicon carbide nanotubes with a controlled number of layers,
10 metal-containing fullerenes, and metal-containing fullerenes
with a controlled number of layers.

[Means for Solving the Problem] During the generation of a
multiwall carbon nanotube 3 by chemical vapor deposition or
liquid phase deposition, an endothermic reaction aid (H_2S) is
15 added together with the main reactants (CH_4 , H_2) for chemical
vapor deposition or liquid phase deposition, thereby generating
a single wall carbon nanotube 4.

[Scope of Claims]

[Claim 1] A method for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction, comprising, when multiwall carbon nanotubes are generated by chemical vapor deposition or liquid phase deposition, adding an endothermic reaction aid together with main reactants for chemical vapor deposition or liquid phase deposition, thereby generating single wall carbon nanotubes.

[Claim 2] A method for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction, comprising heat-treating multiwall nanotubes in a vapor phase containing an endothermic reactant or in a liquid phase containing an endothermic reactant, thereby converting the multiwall nanotubes into single wall nanotubes.

[Claim 3] A method for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction, comprising heat-treating multiwall nanotubes in a vapor phase containing a controlled amount of endothermic reactant or in a liquid phase containing a controlled amount of endothermic reactant thereby converting the multiwall nanotubes into nanotubes having an arbitrary number of layers.

[Claim 4] The method for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction according to Claim 2 or 3, wherein the multiwall nanotubes are multiwall carbon nanotubes, multiwall boron nitride nanotubes, or multiwall silicon carbide nanotubes.

[Claim 5] A method for producing a functional nanomaterial

utilizing endothermic reaction, comprising heat-treating
single wall nanotubes containing a metal in a vapor phase
containing an endothermic reactant, or in a liquid phase
containing an endothermic reactant, thereby cleaving the single
5 wall nanotubes to generate metal-containing fullerenes.

[Claim 6] The method for producing a functional nanomaterial
utilizing endothermic reaction according to Claim 5, wherein
the single wall nanotubes are single wall carbon nanotubes,
single wall boron nitride nanotubes, or single wall silicon
10 carbide nanotubes.

[Claim 7] A method for producing a functional nanomaterial
utilizing endothermic reaction, comprising heat-treating
multiwall nanotubes containing metal-containing fullerenes in
a vapor phase containing an endothermic reactant, or in a liquid
15 phase containing an endothermic reactant, thereby cleaving the
multiwall nanotubes to generate metal-containing multiwall
fullerenes.

[Claim 8] The method for producing a functional nanomaterial
utilizing endothermic reaction according to Claim 7, wherein
20 the multiwall nanotubes are multiwall carbon nanotubes,
multiwall boron nitride nanotubes, or multiwall silicon carbide
nanotubes.

[Claim 9] The method for producing a functional nanomaterial
utilizing endothermic reaction according to any one of Claims
25 5 to 8, wherein the metal is gadolinium (Gd).

[Claim 10] The method for producing a functional nanomaterial
utilizing endothermic reaction according to any one of Claims

1 to 9, wherein the endothermic reaction aid and the endothermic reactant are each any one of hydrogen sulfide (H_2S), carbon monoxide (CO), nitrous oxide (N_2O), sulfur (S), and water (H_2O), or a mixture of them.

5 [Claim 11] The method for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction according to Claim 1, wherein in the chemical vapor deposition, a volatile hydrocarbon and hydrogen as main reactants are excited by microwave plasma to generate multiwall carbon nanotubes using metallic fine
10 particles as catalyst.

[Claim 12] The method for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction according to Claim 1, wherein in the liquid phase deposition, an organic liquid as a main reactant is heated to generate multiwall carbon nanotubes using
15 metallic fine particles as catalyst.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field] The present invention relates to methods for producing singlewall nanotubes, multiwall nanotubes having
20 a controlled number of layers, metal-containing fullerenes, and metal-containing multiwall fullerenes.

[0002]

[Prior Art] Nanotubes such as carbon nanotubes, boron nitride nanotubes, and silicon nitride nanotubes have remarkably small
25 dimensions and unique structures, and thus have received attention as materials having unprecedented new functions. There are two types of nanotubes, single wall nanotubes composed

of a single external wall and multiwall nanotubes composed of multiple external walls. In particular, single wall nanotubes have better functions.

[0003] For example, carbon nanotubes have a negative electron
5 affinity, and thus serve as excellent emissive materials
utilizing electron field emission. The efficiency of electron
emission depends on the apical curvature, so that single wall
nanotubes provide better efficiency of electron emission than
multiwall nanotubes having large diameters. A cold-cathode
10 tube composed of single wall nanotubes has a remarkably low
threshold voltage. It is known that a light emitting device
composed of the cold-cathode tube provides a higher luminous
quantum efficiency than a GaN-based light emitting diode which
is known to have a remarkably high luminous quantum efficiency.
15 In order to improve the mechanical strength of a metal or a
synthetic resin, they have been mixed with fibrous material
reinforcers to make composite materials. For example, glass
fibers, carbon fibers, and recently multiwall carbon nanotubes
have been used as material reinforcers. It is known that higher
20 mechanical strength is achieved as the size of the material
reinforcer decreases, and as the uniformity of mixing is improved.
The mechanical strength is further improved by replacing the
multiwall carbon nanotubes with single wall carbon nanotubes
having smaller diameters. Hydrogen is expected to serve as
25 a future essential fuel, but is hard to store safely and at
a high density. A known method for storing hydrogen employs
a nickel-based hydrogen storing alloy, but the method is still

not practical because nickel is heavy and has a low energy density ratio per unit weight. Single wall nanotubes are expected to serve as hydrogen storage materials because they have hydrogen storing properties and remarkably light weights. However, single wall nanotubes are still not practical because they are remarkably difficult to produce on a large scale.

[0004] Metal-containing fullerenes are functional nanomaterials having similar structures to nanotubes, and have unique structures depending on the metal contained therein. Thus, metal-containing fullerenes are expected to serve as catalysts in various fields. However, they are still not practical because it is difficult to efficiently produce fullerenes having specific structures.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] A known method for generating single wall carbon nanotubes includes the steps of generating multiwall carbon nanotubes, and heat-treating the multiwall carbon nanotubes in a plasma of oxygen, carbon dioxide, or hydrogen, thereby gasifying the multiple graphite layers of the multiwall carbon nanotubes to convert the multiple walls to a single wall (see J. Mater. Sci. 34, 1169 (1999)). However, according to the method, the gasification of the graphite layers is exoergic reaction, so that the reaction speed rapidly varies, which makes it difficult to control the number of layers to be gasified. In addition, gasification will not uniformly proceed all over the product, which results in remarkably poor yields. In another method for generating single wall carbon

nanotubes, multiple graphite layers of multiwall carbon nanotubes are gasified using an oxidant such as KMnO_4 , H_2O_2 , O_3 , or HClO_4 , thereby converting the multiple walls into a single wall (see Solid State Ionics 141-142, 203 (2001)). However, according to the method using an oxidant, the structure of carbon nanotubes tends to be vary, which makes it difficult to efficiently generate single wall carbon nanotubes having complete structures.

[0006] As described above, single wall nanotubes and metal-containing fullerenes are expected to serve as new materials having various new functions. However, there is no method for producing them at a low cost, or in an industrially acceptable yield.

[0007] In view of the above problems, the present invention is intended to provide methods for efficiently producing single wall carbon nanotubes, single wall boron nitride nanotubes, single wall silicon carbide nanotubes, multiwall carbon nanotubes with a controlled number of layers, multiwall boron nitride nanotubes with a controlled number of layers, multiwall silicon carbide nanotubes with a controlled number of layers, metal-containing fullerenes, and metal-containing fullerenes with a controlled number of layers.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to achieve the above object, a method of the present invention for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction includes, when multiwall carbon nanotubes are generated by

chemical vapor deposition or liquid phase deposition (see Japanese Patent Application No. 2001-193629), adding an endothermic reaction aid together with main reactants for chemical vapor deposition or liquid phase deposition, thereby
5 generating single wall carbon nanotubes. In the chemical vapor deposition, for example, a volatile hydrocarbon and hydrogen as the main reactants are excited by microwave plasma in the presence of iron fine particles as the catalyst to generate multiwall carbon nanotubes. In the liquid phase deposition,
10 for example, an organic liquid as the main reactant is heated in the presence of iron fine particles as the catalyst to generate multiwall carbon nanotubes. The endothermic reaction aid is, for example, any one of hydrogen sulfide (H_2S), carbon monoxide (CO), nitrous oxide (N_2O), sulfur (S), and water (H_2O), or a
15 mixture of them. Under the system, the endothermic reaction aid endothermically inhibits the growth of multiwall carbon nanotubes, whereby single wall carbon nanotubes are efficiently generated.

[0009] The method of the present invention for producing a
20 functional nanomaterial utilizing endothermic reaction also includes heat-treating multiwall nanotubes in a vapor phase containing an endothermic reactant or in a liquid phase containing an endothermic reactant, thereby converting the multiwall nanotubes into single wall nanotubes. The
25 endothermic reactant is any one of hydrogen sulfide (H_2S), carbon monoxide (CO), nitrous oxide (N_2O), sulfur (S), and water (H_2O), or a mixture of them. The multiwall nanotubes are, for example,

multiwall carbon nanotubes, multiwall boron nitride nanotubes, or multiwall silicon carbide nanotubes. Under the system, the endothermic reactant endothermically peels the multiple walls of the multiwall nanotubes. The peeling reaction is

5 endothermic, and thus the reaction speed is favorably controlled. Accordingly, the multiwall nanotubes are remarkably efficiently converted into single wall nanotubes.

[0010] The method of the present invention for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction also
10 includes heat-treating multiwall nanotubes in a vapor phase containing a controlled amount of endothermic reactant or in a liquid phase containing a controlled amount of endothermic reactant, thereby converting the multiwall nanotubes into nanotubes having an arbitrary number of layers. The
15 endothermic reactant is any one of hydrogen sulfide (H_2S), carbon monoxide (CO), nitrous oxide (N_2O), sulfur (S), and water (H_2O), or a mixture of them. The multiwall nanotubes are, for example, multiwall carbon nanotubes, multiwall boron nitride nanotubes, or multiwall silicon carbide nanotubes. Under the system, the
20 speed of the peeling reaction of the multiwall nanotubes can be controlled by changing the amount of the endothermic reactant. Accordingly, the multiwall nanotubes can be efficiently converted into nanotubes having an arbitrary number of layers.

[0011] The method of the present invention for producing a
25 functional nanomaterial utilizing endothermic reaction also includes heat-treating metal-containing single wall nanotubes in a vapor phase containing an endothermic reactant, or in a

liquid phase containing an endothermic reactant, thereby cleaving the single wall nanotubes to generate metal-containing fullerenes. The endothermic reactant is any one of hydrogen sulfide (H_2S), carbon monoxide (CO), nitrous oxide (N_2O), sulfur (S), and water (H_2O), or a mixture of them. The single wall nanotubes are, for example, single wall carbon nanotubes, single wall boron nitride nanotubes, or single wall silicon carbide nanotubes. The contained metal is, for example, gadolinium (Gd). Under the system, the endothermic reactant

endothermically cleaves the intermetallic graphite layer of the single wall nanotubes through shrinkage reaction to generate metal-containing fullerenes. In this way, the metal-containing fullerenes are remarkably efficiently generated.

[0012] The method of the present invention for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction also includes heat-treating metal-containing multiwall nanotubes in a vapor phase containing an endothermic reactant, or in a liquid phase containing an endothermic reactant, thereby cleaving the multiwall nanotubes to generate metal-containing fullerenes covered with multiple walls. The endothermic reactant is any one of hydrogen sulfide (H_2S), carbon monoxide (CO), nitrous oxide (N_2O), sulfur (S), and water (H_2O), or a mixture of them. The multiwall nanotubes are, for example, multiwall carbon nanotubes, multiwall boron nitride nanotubes, or multiwall silicon carbide nanotubes. The metal is, for example, gadolinium (Gd). Under the system, the endothermic

reactant endothermically cleaves the intermetallic multiple walls of the multiwall nanotubes through shrinkage reaction to generate metal-containing fullerenes covered with multiple walls. In this way, the metal-containing multiwall fullerenes are remarkably efficiently generated.

[0013]

[Description of the Embodiments] Embodiments of the present invention will be described in detail with reference to the following drawings. First, the method of the present invention for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction according to claim 1 will be explained. The method allows efficient generation of single wall carbon nanotubes. Fig. 1 shows the method of the present invention for producing single wall carbon nanotubes, and the generation mechanism of single wall carbon nanotubes. Fig. 1(a) shows the process and mechanism of the generation of multiwall carbon nanotubes by chemical vapor deposition in the case of adding no endothermic reaction aid. Fig. 1(b) shows the process and mechanism of the generation of single wall carbon nanotubes by chemical vapor deposition in the case of adding an endothermic reaction aid.

[0014] In Fig. 1(a), ST1 shows washing of a substrate, wherein a substrate 1 is, for example, a diamond substrate or an Si substrate, and the washing method is, for example, organic washing and heat treatment in a reducing atmosphere. ST2 shows attachment of catalyst particles 2, wherein the catalyst particles 2 are, for example, fine iron particles 2, and the catalyst particles 2 may be attached by applying the fine iron

particles 2 to the substrate 1, or by forming a thin iron film on the substrate 1, and then converting the thin film into the fine iron particles 2 through heat treatment in a reducing atmosphere. ST3 shows the growth of a carbon nanotube by
5 chemical vapor deposition, and also schematically shows a multiwall carbon nanotube 3 wherein graphite cylinders w1, w2, and w3 having different diameters concentrically grow from the fine iron particles 2 on the substrate 1.

[0015] As shown in ST3, for example, when the substrate 1 having
10 the fine iron particles 2 is placed in the microwave plasma of main reactants such as methane (CH_4) and hydrogen (H_2) gases, the graphite cylinders w1, w2, and w3 having different diameters concentrically grow in the vertical direction from the fine iron particles 2 on the substrate 1, and thus the multiwall
15 carbon nanotube 3 is generated. ST4 shows the structure of the multiwall carbon nanotube 3 composed of the graphite cylinders w1, w2, w3, and w4. As described above, when main reactants are used alone, only a multiwall carbon nanotube is generated.

20 [0016] Fig. 1(b) shows the method of the present invention for producing single wall carbon nanotubes. ST1 and ST2 are the same as those in Fig. 1(a), and thus the explanations thereof are omitted. ST3 in Fig. 1(b) is different from ST3 in Fig. 1(a) in that the carbon nanotube grows in a plasma containing
25 main reactants and one or more reaction aids such as N_2O , H_2O , H_2S , and CO . In this case, as shown in ST3 in Fig. 1(b), only the central graphite cylinder w1 grows, while other cylinders

w2, w3, w4, and w5 scarcely grow. More specifically, the cylinders w2 and w3 separate from the cylinder w1 and start growing in a direction different from the growth direction of the cylinder w1, but their growth shortly stops. The graphite cylinders w4 and w5 grow on the substrate 1 to surround the cylinder w1, but their growth shortly stops, resulting in little growth. In this way, the single wall carbon nanotube 4 grows. The phenomenon is likely due to that the endothermic reaction aid causes division reaction for dividing the graphite cylinders, and the termination reaction for stopping the growth of the divided graphite cylinders.

[0017] Thus, according to the method of the present invention, endothermic reactants cause endothermic division reaction and termination reaction, or cause inhibition reaction for inhibiting the growth of multiple walls, thereby generating single wall carbon nanotubes. This allows efficient production of single wall carbon nanotubes.

[0018] In the above explanation, single wall carbon nanotubes are generated by the chemical vapor deposition. Alternatively, single wall carbon nanotubes can be generated in the same way by the liquid phase deposition. Different from the chemical vapor deposition, the liquid phase deposition uses an organic liquid as a main reactant. When the organic liquid is mixed with the reaction aid such as N_2O , H_2O , H_2S , or CO , the division reaction and termination reaction are caused to generate single wall carbon nanotubes. In this way, single wall carbon nanotubes are efficiently produced. In the above explanation,

five graphite cylinders, w1 to w5 are used for convenience in explanation, but the number of the cylinders may be more than or less than five.

[0019] The next section describes Example 1. Example 1

5 illustrate the generation of single wall carbon nanotubes according to the method of the present invention for producing a functional nanomaterial utilizing an endothermic reactant according to claim 1. The (100) plane of a diamond single crystal substrate was washed with an organic solvent, and then the
10 substrate was introduced into an ultra-high vacuum CVD apparatus. The substrate was heated to 800°C by a hydrogen plasma method and heat-washed, and then iron (Fe) as a catalyst was evaporated onto the substrate. The iron is heated to a high temperature to convert into fine iron particles on the order of nanometers
15 before the initiation of the growth of carbon nanotubes. The substrate was placed in the ultra-high vacuum CVD apparatus, methane and hydrogen gases as the main reactants, or the main reactants and a hydrogen sulfide gas as the reaction aid were introduced into the apparatus, and a microwave plasma was excited
20 to grow carbon nanotubes. The appearances of the nanotubes were compared using transmission electron micrographs.

[0020] The samples were prepared under the following three conditions.

(1) hydrogen sulfide : methane : hydrogen = 0.000:0.500:99.500

25 (2) hydrogen sulfide : methane : hydrogen = 0.100:1.000:98.900

(3) hydrogen sulfide : methane : hydrogen = 0.255:0.500:99.245

These ratios are molar ratios. Other conditions were all the

same.

[0021] Fig. 2 shows transmission electron micrographs of carbon nanotubes generated from the main reactants and reaction aid at different ratios. Figs. 2(a), 2(b), and 2(c) are transmission electron micrographs of the samples prepared under the above conditions (1), (2), and (3), respectively. In Fig. 2(a), a carbon nanotube extends from the top right toward the left direction. As is evident from Fig. 2(a), the carbon nanotube has a diameter of about 70 μm , and its electron transparency indicates that the nanotube is a multiwall carbon nanotube. In Fig. 2(b), a carbon nanotube looks like a frilled corn husk extending from the bottom left toward the right direction. As is evident from Fig. 2(b), the carbon nanotube has a diameter of about 40 μm , and its electron transparency indicates that the nanotube is a single wall carbon nanotube. In Fig. 2(c), a carbon nanotube looks like a frilled corn husk. As is evident from Fig. 2(c), the carbon nanotubes has a diameter of about 40 μm , and its electron transparency indicates that the nanotube is a single wall carbon nanotube. The density and size of the frill are larger those that in Fig. 2(b).

[0022] The frill is further described below. Fig. 3 is a high resolution transmission electron micrograph of the frill shown in Fig. 2(c). As is evident from Fig. 3, the frill and the nanotubes show continuous interference fringes. The interference fringes are derived from the graphite lattice. These facts indicate that the frill is a part of the nanotube walls, and is not an adherent to the nanotube.

[0023] Fig. 4 shows the structures of the apex and diverging point of the frill shown in Fig. 2(c), and Fig. 4(a) is a low magnification transmission electron micrograph of the single wall nanotube shown in Fig. 2(c), and Fig. 4(b) is a high magnification transmission electron micrograph of the frill indicated by a circle in Fig. 4(a). Fig. 4(c) shows the result of EELS (electron energy loss spectroscopy) on the apex and diverging point shown in Fig. 4(b). In Fig. 4(c), the horizontal axis represents electron energy loss, and the vertical axis represents the number of electrons exhibiting respective energy loss, or the intensity. The spectra in Fig. 4(c) have been normalized with the peak at 291.6 eV, or the loss peak intensity corresponding to carbon σ bonds.

[0024] As is evident from Fig. 4(c), the peak at 285.0 eV, or the loss peak corresponding to carbon π bonds is larger for the apex than the diverging point. This fact indicates that the apex is composed of almost exclusively of graphite carbon, and the diverging point is composed of diamond-like carbon (see Appl. Phys. Lett. 78, 3358 (2001)). This indicates that the frill separates from the wall of the single wall carbon nanotube and grows. The frill is remarkably short, which indicates that the growth of the separated graphite layer is stopped by the termination reaction. When no endothermic reaction aid is added, the graphite layer, or the frill forms multiple walls of multiwall carbon nanotubes.

[0025] As described above with reference to Figs. 2 to 4, when carbon nanotubes are generated by chemical vapor deposition,

addition of an endothermic reactant together with main reactants causes endothermic division reaction and termination reaction, whereby single wall carbon nanotubes are generated while inhibiting the growth of multiple walls. When aluminum (Al) was mixed with the nanotubes generated under the conditions (3) as the material reinforcer, the mechanical strength of the composite material was higher by 2.1 times than that of a composite material reinforced with multiwall nanotubes of prior art. The remarkable effect is likely due to that the diameter of the single wall nanotubes generated under the conditions (3) is smaller than that of multiwall nanotubes, and the single wall nanotubes generated under the conditions (3) have frills extending in the diagonal direction from the nanotube wall, thereby giving an anchoring effect.

[0026] As described above, the present method allows large-scale production of single wall nanotubes under a very simple procedure and at remarkably low costs, and thus expands the applicability of the excellent properties of single wall nanotubes in various industrial fields.

[0027] The next section describes the method of the present invention for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction according to claim 2. The method allows efficient conversion of multiwall carbon nanotubes into single wall carbon nanotubes. Fig. 5 shows the method of the present invention for converting the multiwall carbon nanotubes into single wall carbon nanotubes, and the mechanism of the conversion. In Fig. 5, ST1 shows a method for heat treatment, wherein a

multiwall carbon nanotube 3 is placed in a heat- and
corrosiveness-resistant hermetic container 5 such as a fused
quartz tube, an endothermic reaction aid 6 such as hydrogen
sulfide (H_2S) is sealed in the hermetic container 5, and the
5 hermetic container 5 is sealed and heated at a predetermined
temperature. The multiwall carbon nanotube 3 may be generated
by any method as long as multiwall carbon nanotubes are generated.
ST2 shows peeling of the multiple walls of the multiwall carbon
nanotube 3 during heat treatment, and ST3 shows a single wall
10 carbon nanotube 4 as a final product.

[0028] Different from the method shown in Fig. 1, the method
shown in Fig. 5 uses no main reactant such as methane or hydrogen.
When no main reactant is added, the multiple walls of the
multiwall carbon nanotube 3 are peeled, or peeling reaction
15 occurs in place of the division reaction or termination reaction
shown in Fig. 1, and the single wall carbon nanotube 4 is generated.
The peeling reaction is endothermic reaction. The chemical
reaction speed is proportional to $\exp(-E/kT)$, wherein E is
activation energy, T is temperature, and k is Boltzmann constant,
20 so that the change in the reaction speed by endothermic reaction
is smaller than the change in the reaction speed by exoergic
reaction. Accordingly, the method of the present invention
provides good controllability on the reaction speed, and thus
allows efficient generation of single wall carbon nanotubes.
25 In the above explanation, the method of the present invention
is applied to carbon nanotubes, but the method is also applicable
to boron nitride nanotubes and silicon carbide nanotubes.

[0029] The speed of the peeling reaction varies depending on the amount of the endothermic reaction aid 6 to be added. Accordingly, it is evident that multiwall nanotubes having a desired number of layers can be generated through the control of the amount of the reaction aid 6. For example, multiwall nanotubes having a desired number of layers can be efficiently generated using a controlled amount of the reaction aid 6 at a constant heat treatment time. The reaction aid 6 is an endothermic reaction aid such as N_2O , H_2O , H_2S , or CO , or a mixture of them. In the above explanation, carbon nanotubes are discussed, but the method is also applicable to boron nitride nanotubes and silicon carbide nanotubes.

[0030] The next section describes Example 2. Example 2 illustrate the generation of single wall carbon nanotubes from multiwall carbon nanotubes according to the method of the present invention. Test-marketed mass-produced multiwall carbon nanotubes were reacted with hydrogen sulfide in a quartz tube. The ultimate vacuum in the quartz tube before the injection of hydrogen sulfide was 1×10^{-6} Pa or less, the pressure after the injection of hydrogen sulfide was 1×10^{-4} Pa, and the heat treatment temperature was 230°C or higher. 45% or more of the multiwall carbon nanotubes was converted into single wall carbon nanotubes. When hydrogen was absorbed in the carbon nanotubes as a hydrogen storing material, the energy density of the hydrogen storing carbon nanotubes per unit weight was higher by about 1.05 times than that of a nickel-based hydrogen storing alloy.

[0031] As described above, according to the present method, single wall nanotubes are remarkably efficiently produced from multiwall nanotubes through a very simple procedure. Multiwall nanotubes can be produced on a large scale at a low cost by conventional methods. Therefore, combination of the present method with multiwall nanotubes produced by the conventional methods allows large-scale production of single wall nanotubes at remarkably low costs. This expands the applicability of the excellent properties of single wall nanotubes in various industrial fields.

[0032] The next section describes the method of the present invention for producing a functional nanomaterial utilizing endothermic reaction according to claims 5 and 7. The method allows efficient generation of metal-containing fullerenes and metal-containing multiwall fullerenes. Fig. 6 schematically shows the method of the present invention for generating metal-containing fullerenes, and the mechanism of the generation. Fig. 6(a) shows the generation from metal-containing single wall carbon nanotubes, and Fig. 6(b) shows the generation from carbon nanotubes containing metal-containing fullerenes. In Fig. 6(a), as shown in ST1, a single wall nanotube 8 containing a metal 7 was placed in a hermetic container 5 as shown in Fig. 5, an endothermic reaction aid 6 was sealed in the hermetic container 5, and then heated at a predetermined temperature. As shown in ST2, a graphite layer G between atoms of the metal 7 in the single wall nanotube 8 shrinks with the lapse of the heat treatment time, and finally

the single wall nanotube 8 is cleaved to form fullerenes containing the metal 7, or metal-containing fullerenes 9 as shown in ST3.

[0033] The next section describes the method for generating metal-containing multiwall fullerenes. As shown in Fig. 6(b), a carbon nanotube 10 containing metal-containing fullerenes 9 is placed in a similar hermetic container 5 as shown in Fig. 6(a), an endothermic reaction aid 6 is sealed in the hermetic container 5, and heated to a predetermined temperature. As shown in Fig. 6(a), a graphite layer between metal atoms in the carbon nanotubes 10 gradually shrinks, and finally the carbon nanotubes 10 is cleaved to form fullerenes containing the metal-containing fullerenes 9, or metal-containing multiwall fullerene 11. The reaction aid 6 is an endothermic reaction aid such as N_2O , H_2O , H_2S , or CO , or a mixture of them. In the above explanation, carbon nanotubes are discussed, but the method is also applicable to boron nitride nanotubes and silicon carbide nanotubes.

[0034] The next section described Example 3. Example 3 illustrates the generation of metal-containing fullerenes and metal-containing multiwall fullerenes according to the method of the present invention. Single wall carbon nanotubes containing Gd atoms were reacted with hydrogen sulfide in a quartz tube. The ultimate vacuum in the quartz tube before the injection of hydrogen sulfide was 1×10^{-6} Pa or less, and the pressure after the injection of hydrogen sulfide was 1×10^{-4} Pa. The heat treatment temperature was 230°C or higher.

A 100% yield was not achieved because Gd atoms were not uniformly spaced in the single wall carbon nanotubes. However, the yield of the metal-containing fullerenes was about 20.5% of the number of Gd atoms. When multiwall carbon nanotubes containing Gd-containing fullerenes were treated in the same manner, the yield of the metal-containing multiwall fullerenes was about 5% to 8% of the number of the Gd-containing fullerenes.

[0035] As described above, according to the present method, metal-containing fullerenes are remarkably efficiently produced through a very simple procedure. Single wall nanotubes can be produced on a large scale at a low cost by the method according to claim 1 or 2 of the present invention, multiwall nanotubes can be produced on a large scale at a low cost by conventional methods, and multiwall nanotubes with a controlled number of layers can be produced on a large scale according to the method according to claim 3 of the present invention. Therefore, combination of the present method with single wall or multiwall nanotubes produced by these methods allows large-scale production of fullerenes at remarkably low costs. This expands the applicability of the excellent properties of fullerenes in various industrial fields.

[0036] In the explanations of the methods according to claims 2, 3, 5, and 7 of the present invention, a reaction aid is sealed in a hermetic container. The same result is achieved when the heat treatment is conducted in a gas flow of the reaction aid, or in a mixed gas flow of the reaction aid and other gas.

[0037]

[Advantageous Effect of the Invention] As is understood from the above explanations, according to the present invention, single wall carbon nanotubes, single wall boron nitride nanotubes, single wall silicon carbide nanotubes, multiwall carbon nanotubes with a controlled number of layers, multiwall boron nitride nanotubes with a controlled number of layers, multiwall silicon carbide nanotubes with a controlled number of layers, metal-containing fullerenes, and metal-containing fullerenes with a controlled number of layers are efficiently generated. Single wall nanotubes and fullerenes are expected to serve as future new functional materials utilizing their unique physical properties. However, the yields provided by known generation methods are remarkably low, so that these materials have not been industrially used. The present invention allows the large-scale production of these materials in remarkably high yields, or at remarkably low costs, and will expand the industrial applicability of single wall nanotubes and fullerenes.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 shows the method of the present invention for producing single wall carbon nanotubes, and the generation mechanism of single wall carbon nanotubes.

[Fig. 2] Fig. 2 shows transmission electron micrographs of carbon nanotubes generated from the main reactants and reaction aid at different ratios. Figs. 2(a), 2(b), and 2(c) are transmission electron micrographs of the samples prepared under the conditions (1), (2), and (3), respectively.

[Fig. 3] Fig. 3 is a high resolution transmission electron micrograph of the frill shown in Fig. 2(c).

[Fig. 4] Fig. 4 shows the structures of the apex and diverging point of the frill shown in Fig. 2(c), and Fig. 4(a) is a low magnification transmission electron micrograph of the single wall nanotube shown in Fig. 2(c), Fig. 4(b) is a high magnification transmission electron micrograph of the frill indicated by a circle in Fig. 4(a), and Fig. 4(c) shows the result of EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) on the apex and diverging point shown in Fig. 4(b).

[Fig. 5] Fig. 5 shows the method of the present invention for converting the multiwall carbon nanotubes into single wall carbon nanotubes, and the mechanism of the conversion.

[Fig. 6] Fig. 6 schematically shows the method of the present invention for generating metal-containing fullerenes, and the mechanism of the generation. Fig. 6(a) shows the generation from metal-containing single wall carbon nanotubes, and Fig. 6(b) shows the generation from carbon nanotubes containing metal-containing fullerenes.

20 [Reference Numerals]

- 1 Substrate
- 2 Catalyst particles
- 3 Multiwall carbon nanotube
- 4 Single wall nanotube
- 25 5 Hermetic container
- 6 Endothermic reaction aid
- 7 Metal

8 Metal-containing single wall nanotube

9 Metal-containing fullerene

10 Metal-containing multiwall nanotube

11 Metal-containing multiwall fullerene

5 w1 to w5 Graphite cylinders

G Constriction in graphite layer